

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049582

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl. D06M 15/643
C08L 83/08

(21)Application number : 11-224835 (71)Applicant : DOW CORNING TORAY SILICONE
CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.1999 (72)Inventor : ISHIKAWA HIRONORI
OSANAWA TSUTOMU
ONA ISAO

(30)Priority

Priority number : 11152880 Priority date : 31.05.1999 Priority country : JP

(54) TREATING AGENT FOR WOOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a wool treating agent exhibiting excellent stability to ionic substances and suitable as a shrink-proofing agent by forming an aqueous emulsion of an amino-containing diorganopolysiloxane having both molecular chain terminals blocked with hydroxyl groups, etc., using a specific nonionic emulsifier.

SOLUTION: The objective wool treating agent is produced by emulsifying (A) 100 pts.wt. of an amino-containing diorganopolysiloxane having both molecular chain terminals with hydroxyl groups or alkoxy groups in 100-1,000,000 pts.wt. of water using 2-100 pts.wt. of a mixture of (B) a nonionic emulsifier such as polyoxyethylene alkyl ether having an HLB of <15, preferably 9-13 and (C) the above emulsifier having an HLB of ≥ 15 at a B:C weight ratio of 1:99 to 99:1, preferably 50:50 to 99:1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-49582
(P2001-49582A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
D 0 6 M 15/643		D 0 6 M 15/643	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/08		C 0 8 L 83/08	4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-224835	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(22) 出願日	平成11年8月9日 (1999.8.9)	(72) 発明者	石川 裕規 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部内
(31) 優先権主張番号	特願平11-152880	(72) 発明者	長縄 努 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部内
(32) 優先日	平成11年5月31日 (1999.5.31)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 羊毛処理剤

(57) 【要約】

【課題】 イオン性物質に対して優れた安定性を示し、
防縮加工剤として有用な羊毛処理剤を提供する。

【解決手段】 (A) アミノ基含有オルガノポリシロキ
サン、(B) HLBが1.5未満のノニオン系乳化剤、
(C) HLBが1.5以上のノニオン系乳化剤および
(D) 水からなる水性エマルジョン組成物であることを
特徴とする羊毛処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アミノ基含有オルガノポリシロキサン、(B) HLB が 1.5 未満のノニオン系乳化剤、(C) HLB が 1.5 以上のノニオン系乳化剤および (D) 水からなる水性エマルジョン組成物であることを特徴とする、羊毛処理剤。

【請求項 2】 (A) 成分が、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたアミノ基含有ジオルガノポリシロキサンである請求項 1 に記載の羊毛処理剤。

【請求項 3】 (A) 成分が、分子鎖両末端がアルコキシ基で封鎖されたアミノ基含有ジオルガノポリシロキサンである請求項 1 に記載の羊毛処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は羊毛処理剤に関するものであり、詳しくは、イオン性物質に対して優れた安定性を示す羊毛処理剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】羊毛布帛は、家庭で洗濯すると大きく収縮してフェルト化する欠点があることが知られている。従来、このような収縮を防止する方法（防縮加工方法）としては、羊毛繊維を化学的に処理する方法、羊毛繊維を有機樹脂で処理する方法が知られている。また良好な風合を付与するために、オルガノシランで処理する方法や、アミノ基含有オルガノポリシロキサンで処理する方法が知られている（特開平 4-119173 号公報参照）。これらの中でも、最も広く利用されている防縮加工方法は、塩素化／ハーコセット法である（染色工業、Vol. 36, 260-269 頁参照）。この処理方法は、羊毛トップを塩素化処理した後、仕上加工剤で処理する方法であり、通常、塩素化処理後に亜硫酸ナトリウムなどを用いて塩素を中和し、このとき発生した不必要なイオン性物質や余剰の亜硫酸ナトリウムをリンス槽で除去してから仕上加工剤で処理している。しかし、リンス槽を通してイオン性物質は微量ながら残存しており、このため、アミノ基のようなイオン化可能な官能基を有するオルガノポリシロキサンのエマルジョンを仕上加工剤として使用すると、エマルジョンの分離や破壊が起こるという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題を解消するために鋭意検討した結果、HLB が 1.5 未満のノニオン系乳化剤と HLB が 1.5 以上のノニオン系乳化剤を使用することにより、イオン性物質に対して安定な水性エマルジョン組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、イオン性物質に対して優れた安定性を示し、防縮加工剤として有用な羊毛処理剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) アミノ

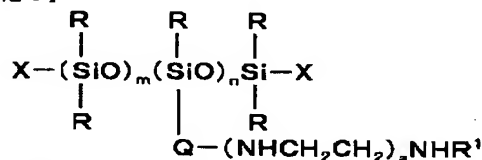
基含有オルガノポリシロキサン、(B) HLB が 1.5 未満のノニオン系乳化剤、(C) HLB が 1.5 以上のノニオン系乳化剤および (D) 水からなる水性エマルジョン組成物であることを特徴とする羊毛処理剤に関する。

【0005】

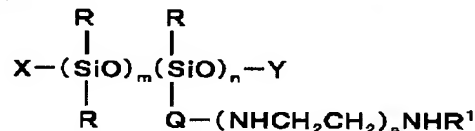
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

(A) 成分のアミノ基含有オルガノポリシロキサンは、分子内に少なくとも 1 個のアミノ基を含有するオルガノポリシロキサンであればよく、その種類等について特に制限はないが、アミノ基が炭素原子を介してケイ素原子に結合しているものが好ましい。このようなアミノ基含有オルガノポリシロキサンは、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。例えば、平均分子式：

【化 1】



または

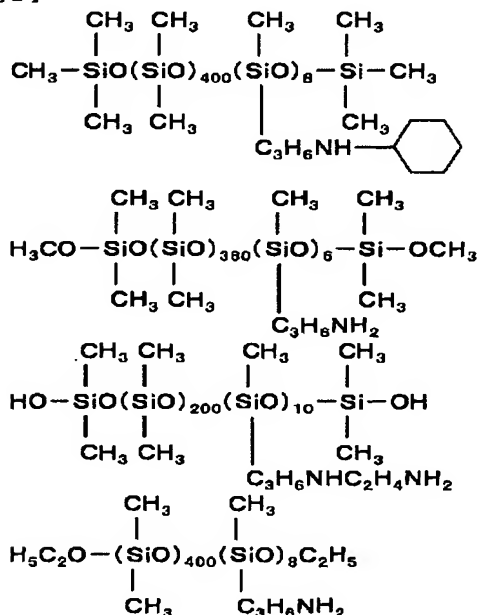


で表されるジオルガノポリシロキサンが挙げられる。上式中、R は炭素原子数 1～20 の置換もしくは非置換の 1 価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などの脂肪族飽和炭化水素基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の脂環式飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基およびこれらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子で置換された置換炭化水素基が挙げられる。これらの基は分子内で同一である必要はなく、2 種類もしくはそれ以上の組み合わせであっても差し支えない。これらの中でもメチル基あるいはメチル基と他の有機基との組み合わせが好ましい。R¹ は水素原子または 1 価炭化水素基であり、1 価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、シクロヘキシル基が例示される。X は前記 R、水酸基または炭素原子数 1～5 のアルコキシ基より選択される基であり、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示される。これらの中でも水酸基またはアルコキシ基が好ましい。Y は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である。Q は 2 価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのアルキレン基；式：-C₆H₄- で示される

3

ようなアリーレン基；式： $-(CH_2)_2C_6H_4-$ で示されるようなアルキレンアリーレン基が例示される。これらの中でもプロピレン基が好ましい。mおよびnは1以上の整数である。このオルガノポリシロキサンは、25℃における動粘度は $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であるのが好ましく、 $50\sim 10,000\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲であることがより好ましい。aは0～5の整数であるが、0または1が好ましい。本成分のアミノ基含有オルガノポリシロキサンは、例えば、式： $H_2N(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$ で表されるオルガノアルコキシシランを過剰の水で加水分解して得られた加水分解縮合物と、ジメチルシクロポリシロキサンとを水酸化ナトリウムのような塩基性触媒を用いて、 $80\sim 110^\circ\text{C}$ に加熱して平衡反応させる。そして反応混合物が所望の粘度に達した時点で酸を用いて塩基性触媒を中和することにより製造することができる（特開昭53-98499号公報参照）。このような本成分のアミノ基含有オルガノポリシロキサンとしては、下記平均分子式で示されるジオルガノポリシロキサンが例示される。

【化2】



【0006】本発明に使用される（B）成分と（C）成分はノニオン系乳化剤であり、（B）成分のノニオン系乳化剤のHLBが15未満であるのに対し、（C）成分のノニオン系乳化剤はHLBが15以上であることを特徴とする。特に（B）成分はHLBが9～13の範囲であるのが好ましく、10～12の範囲であるのがより好ましい。ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル類が

4

例示される。これらの中から、（B）成分としてはHLBが15未満のものを1種または2種以上選択し、

（C）成分としてはHLBが15以上のものを1種または2種以上選択して使用する。その配合量は、（A）成分100重量部に対して（B）成分と（C）成分の合計量が2～100重量部の範囲であるのが好ましく、2～60重量部の範囲であるのがより好ましい。（B）成分と（C）成分の比率は、通常、重量比で（1：99）～（99：1）の範囲内で使用され、（50：50）～

（99：1）の範囲内であることが好ましい。尚、HLBとは、乳化剤分子中の親水基と親油基の両者のバランスを示す指標であり、ノニオン系乳化剤については、以下に示すいくつかの計算式が提唱されている。例えば、乳化剤が多価アルコールと脂肪酸エステルの場合には、式： $HLB=20 \times (1-S/A)$ （式中、Sはエステルのケン化度であり、Aは脂肪酸の酸価である。）を使ってHLBを計算することができる。また、親水基としてポリオキシエチレン基のみを含む場合には、式： $HLB=E/5$ （式中、Eはオキシエチレン基の重量分率である。）を使ってHLBを計算することができる。これらの（B）成分および（C）成分のノニオン系乳化剤は、（A）成分のアミノ基含有オルガノポリシロキサンを乳化する際に同時に使用しても良いし、どちらか一方の乳化剤を使って乳化した後、得られた水性エマルジョンにもう一方の乳化剤を添加しても良い。

【0007】本発明の水性エマルジョン組成物の乳化剤は、上記（B）成分と（C）成分のみでもよいが、必要に応じて、脂肪族アミン塩類、第4級アンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類などのカチオン性乳化剤や両性乳化剤を併用することは差し支えない。

【0008】（D）成分の水は、上記（A）成分～（C）成分をエマルジョン化するためのものであり、その量は特に限定されないが、通常、（A）成分100重量部に対して100～100万重量部の範囲内で使用される。

【0009】本発明の水性エマルジョン組成物は上記（A）成分～（D）成分からなるものであるが、これらの成分に加えて、必要に応じて、（A）成分以外のオルガノポリシロキサン；メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類；およびこれらの加水分解縮合物；コロイダルシリカ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸

鉄等の有機酸金属塩；n-ヘキシルアミン、グアニジン等のアミン化合物などの縮合反応用触媒；防しわ剤、増粘剤、着色剤、防腐剤、防霉剤、防錆剤などを併用しても良い。また、本発明の水性エマルジョン組成物の平均粒子径は、通常、0.1μm以上である。

【0010】以上のような本発明の羊毛処理剤はイオン性物質に対して安定であり、特に、塩素化処理後の中和により発生するイオン性物質や亜硫酸ナトリウムに対して、エマルジョンが分離したり、破壊したりすることがないという特徴を有する。このような本発明の羊毛処理剤は、トップ、パラ毛、ニットウェア、反物などいずれの形態の羊毛に対して優れた防縮性と良好な風合いを付与し得るという利点を有する。

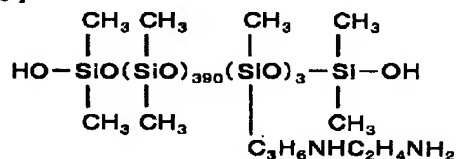
【0011】

【実施例】次に本発明を実施例にて詳細に説明する。実施例中、部および%とあるのは、重量部および重量%を意味し、粘度は25℃における値である。

【0012】

【実施例1】平均分子式：

【化3】



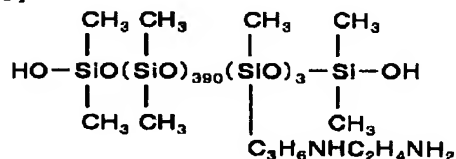
浴比	1 : 50
温度	40℃
洗剤	ザブ〔花王（株）製；弱アルカリ性洗剤〕
時間	15分間

さらに得られた水性エマルジョン組成物のイオン性物質に対する安定性を調べるために、上記エマルジョン3部を水97部に均一に分散させた後、10%の亜硫酸ナトリウム水溶液を10部加えて均一に混合した。その後、翌日まで室温で放置してエマルジョンの外観を目視にて測定した。これらの結果を後記する表1に示した。

【0013】

【実施例2】平均分子式：

【化4】



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部とポリオキシエチレン（エチレンオキサイドー6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）3部を均一に混合した後、水3部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水

*で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部、ポリオキシエチレン（エチレンオキサイドー6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）2部、ポリオキシエチレン（エチレンオキサイドー20モル）ラウリルエーテル（HLB=16.6）1部を均一に混合した後、水3部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水64部を加えて均一な水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.31μmであった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を処理液とした処理浴に、45×45cmの羊毛100%の未染色の服地用サージ生地3枚を30秒間浸漬した後、マングルローラで絞り率100%に調整して絞り、金網上に広げて室温で一昼夜乾燥した。次いで、熱風循環式乾燥機中で130℃で5分間熱処理した。これを室温で放冷後、縦および横方向のそれぞれ3箇所30cmの印を付けて、下記の洗濯条件で洗濯した。洗濯後の羊毛生地を水平に広げて乾燥して、縦および横方向についての洗濯収縮率（%）を測定した。

20 ○洗濯条件

次の条件で1回洗濯後、洗剤を除いた他は同一条件で更に2回水洗した。

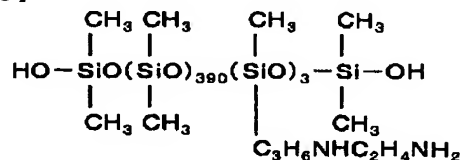
*

63部を加えて均一に混合した後、ポリオキシエチレン（エチレンオキサイドー20モル）ラウリルエーテル（HLB=16.6）1部を加えて水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.30μmであった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様に洗濯収縮率とイオン性物質に対する安定性を測定した。これらの結果を後記する表1に示した。

【0014】

40 【比較例1】平均分子式：

【化5】



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部とポリオキシエチレン（エチレンオキサイドー6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）3部を均一

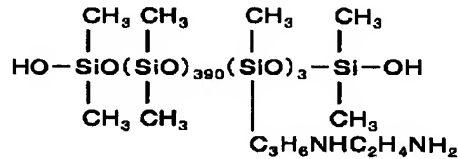
7

に混合した後、水3部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水64部を加えて均一な水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.30μmであった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にして洗濯収縮率とイオン性物質に対する安定性を測定した。これらの結果を後記する表1に示した。

【0015】

【比較例2】平均分子式：

【化6】



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部とポリオキシエチレン（エチレンオキシドー20モル）ラウリルエーテル（HLB=16.6）3部を均一に混合した後、水3部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水64部を加えて水性エマルジョン組成物を得た。しかしこの水性エマルジョン組成物は数時間後に分離した。

【0016】

【比較例3】平均分子式：

【化7】

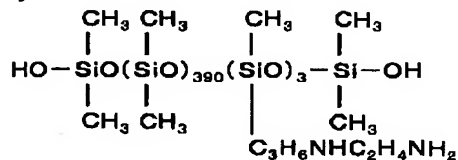
*

	乳化剤の HLB		洗濯収縮率(%)			イオン性物質に 対する安定性	総合評価
			縦方向	横方向	合計		
実施例1	11.8	16.6	4.8	2.7	7.5	安定	非常に良好
実施例2	11.8	16.6	4.6	2.5	7.1	安定	非常に良好
比較例1	11.8	—	4.9	2.4	7.3	エマルジョン分離	安定性不十分
比較例2	16.6	—	—	—	—	—	保存安定性不良
比較例3	11.8	14.1	4.7	2.6	7.3	エマルジョン分離	安定性不十分
比較例4	—	—	10.3	7.4	17.7	—	—

【0019】

【実施例3】平均分子式：

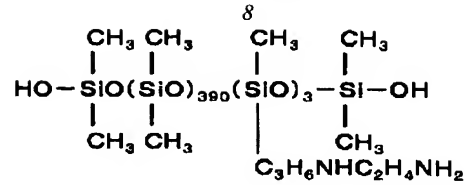
【化8】



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部、ポリオキシエチレン（エチレンオキシドー6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）3部、式：

50

*



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部、ポリオキシエチレン（エチレンオキシドー6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）2部、ポリオキシエチレン（エチレンオキシドー10モル）ラウリルエーテル（HLB=14.1）1部を均一に混合した後、水3部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水64部を加えて均一な水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.32μmであった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にして洗濯収縮率とイオン性物質に対する安定性を測定した。これらの結果を後記する表1に示した。

【0017】

【比較例4】水性エマルジョン組成物による処理を施していない45×45cmの羊毛100%の未染色の服地用サージ生地の洗濯収縮率を、実施例1と同様にして測定した。その結果を後記する表1に併記した。

【0018】

【表1】

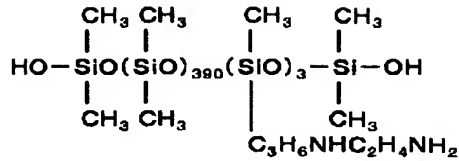
（CH₃）₃（C₁₂H₂₅）N⁺C⁻1⁻で表されるカチオン系乳化剤1部を均一に混合した後、水4部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水51部およびポリオキシエチレン（エチレンオキシドー20モル）ラウリルエーテル（HLB=16.6）1部を加えて均一に溶解分散した。その後、さらにメチルトリメトキシシラン0.5部および水9.5部を加えて均一な水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.29μmであった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にしてイオン性物質に対する安定性を測定した。その結果を後記する表

2に示した。

【0020】

【比較例5】平均分子式：

【化9】



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン30部、ポリオキシエチレン（エチレンオキサイドー6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）3部、式：
 $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{N}^+\text{C}1^-$ で表されるカチオン系乳化剤1部を均一に混合した後、水4部を加えて均一に攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水5.2部を加えて均一に溶解分散した。その後、さらにメチルトリメトキシシラン0.5部および水9.5部を加えて均一な水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.30 μm であった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にしてイオン性物質に対する安定性を測定した。その結果を後記する表2に示した。

【0021】

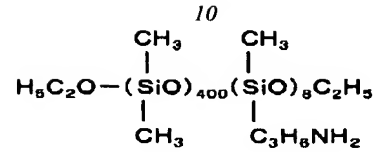
【表2】

	乳化剤のHLB		イオン性物質に対する安定性
実施例3	11.8	16.6	安定
比較例5	11.8	—	エマルジョン分離

【0022】

【実施例4】平均分子式：

【化10】



で表されるアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン29.5部、メチルトリエトキシシランの部分加水分解物（動粘度75 mm^2/s ）0.5部、ポリオキシエチレン（6モル）ラウリルエーテル（HLB=11.8）3.5部を均一に混合した後、水3部を加えて攪拌した。次いでこれをコロイドミル型乳化機を用いて乳化し、さらに水65.5部とポリオキシエチレン（45モル）ノニルエーテル（HLB=18.1）1.0部を加えて、均一な水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の平均粒子径は0.33 μm であった。このようにして得られた水性エマルジョン組成物を用いて、実施例1と同様にしてイオン性物質に対する安定性を測定したところ、エマルジョンの破壊は認められず安定性は良好であった。またその洗濯収縮率を実施例1と同様にして測定したところ、縦方向と横方向の洗濯収縮率の合計は7.5%であった。これに対して未処理生地の手洗い洗濯収縮率は18.9%であり、本発明の水性エマルジョン組成物で処理することによって洗濯収縮率が半分に低下したことが判明した。このことから、本発明の水性エマルジョン組成物は防縮加工剤として極めて良好であることが判明した。

【0023】

【発明の効果】本発明の羊毛処理剤は、上記（A）成分～（D）成分からなる水性エマルジョン組成物であり、（B）成分のHLBが1.5未満のノニオン系乳化剤と（C）成分のHLBが1.5以上のノニオン系乳化剤とを添加配合しているので、イオン性物質に対して優れた安定性を示し、防縮加工剤として有用であるという特徴を有する。

フロントページの続き

(72) 発明者 小名 功
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコン株式会社研究開発
 本部内

Fターム(参考) 4J002 CH022 CH052 CP091 DE027
 EH036 EN026 EN136 EU076
 FD150 FD312 FD316 GK02
 4L033 AA03 AC15 CA64